

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 昭61-235593

⑬ Int.Cl.⁴

C 25 D 3/10
21/12

識別記号

序内整理番号

6686-4K
7141-4K

⑭ 公開 昭和61年(1986)10月20日

審査請求 有 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 高い効率で玉虫色でよい、付着性の光沢クロム析出層を、実質的に陰極低電流密度腐食なしで形成するクロムメッキ浴

⑯ 特 願 昭61-65554

⑰ 出 願 昭61(1986)3月24日

優先権主張 ⑯ 1985年3月26日 ⑰ 米国(US) ⑯ 716062

⑲ 発明者 ハイマン チエシン アメリカ合衆国 ニュージャージー州 08723 ブリック
ロチエスター ドライブ 110

⑲ 発明者 ケニス ラス ニューピー アメリカ合衆国 ニュージャージー州 07932 バークリー ハイツ シカモア アベニュー 77

⑲ 出願人 エム アンド ティー ケミカルズ インコ リツジ ワン ウッドブリッジ センター (番地なし)
ーポーレーテツド

⑲ 代理人 弁理士 中村 稔 外4名

明細書

1. 発明の名称 高い効率で玉虫色でない付着性の光沢クロム析出層を、実質的に陰極低電流密度腐食なしで形成するクロムメッキ浴

(3) メッキは約50~60℃の温度で行なわれる特許請求の範囲第⑮項記載の機能的クロムメッキ方法。

(4) 硫酸塩に対するクロム酸の濃度の比が25~100である特許請求の範囲第⑮項記載の機能的クロムメッキ方法。

(5) 前記比が60~150である特許請求の範囲第⑮項記載の機能的クロムメッキ方法。

(6) スルフォン酸に対するクロム酸の濃度の比は25~450である特許請求の範囲第⑮項記載の機能的クロムメッキ方法。

(7) メッキは11.6~23.5a.s.d.の電流密度で行なわれる特許請求の範囲第⑮項記載の機能的クロムメッキ方法。

(8) 電流密度は30~100a.s.d.である特許請求の範囲第⑮項記載の機能的クロムメッキ方法。

(9) クロムメッキ浴はまた約4~40g/lの濃度でホウ酸又はホウ酸塩を含有する特許請求の範囲第⑮項記載の機能的クロムメッキ方法。

2. 特許請求の範囲

(1) 本質的にクロム酸及び硫酸塩並びに比率S/C $\geq 1/3$ である非置換アルキルスルфон酸又はその塩より成るクロムメッキ浴より45~75℃の温度で基体金属にクロムを電気メッキすることを特徴とする77.5a.s.d.の電流密度と55℃のメッキ温度で少くとも22%の陰極効率で基体金属上に、実質的に灰色又は粗面の析出層又は低電流密度腐食なしで、玉虫色でない、付着性の光沢クロム析出層を形成する機能的クロムメッキ方法。

(2) メッキ浴は実質的カルボン酸、ジカルボン酸、りん酸、バーフロロ低級アルキルスルfon酸及びハロゲン化物を含有しない特許請求の範囲第⑮項記載の機能的クロムメッキ方法。

3. 発明の詳細な説明

発明の背景

(発明の分野)

本発明は6価クロムメッキ浴から基体金属上に機能的目的のためにクロムを電気メッキするものに関する。さらに、本発明は低電流密度腐食なしで高能率、高濃度において有利なクロム析出層を製造することのできるクロム浴に関する。

(先行技術の説明)

6価クロムメッキ浴の代表的なものは米国特許第2,750,337; 3,310,480; 3,311,548; 3,375,097; 3,654,101; 4,234,396; 4,406,756; 4,450,050; 4,472,249号に記載されている。これらの浴は一般に「装飾的クロムメッキ又は「機能的(functional)」(硬質)クロム析出を意図するものである。装飾的クロムメッキ浴は広いメッキ範囲での析出に関するで不規則な形状の物品が完全に被覆され得る。一方、機能的クロムメッキ浴は高電流効率と有用な電流密度とにおける迅速メッキが重要である規

則的な形状の物品を有することを必要とする。クロム酸及び触媒として硫酸塩を含有する機能的6価クロムメッキ浴は一般に基体金属上に約52~68℃の温度で12~16%の陰極効率と約30~50a.s.d (amp/dm²)の電流密度とにおいてクロム金属の析出を可能としている。硫酸塩と弗化物イオンの両者を含有する混合触媒のクロム酸メッキ浴は一般に高速度及び22~26%の陰極効率でクロムをメッキすることを可能にしている。しかしながら、浴における弗化物イオンの存在は陰極電流密度が低すぎてクロム金属が析出されない、通常、弗化物含有浴において約5a.s.d以下のときに鉄系基体金属の腐食(etching)を生ずる。この現象は「低電流密度腐食(low current density etching)」と謂われる。低電流密度腐食を防止するためにクロムメッキ浴に用いられる添加剤は米国特許第2,750,337; 3,310,580; 3,311,548; 3,654,101号に記載されている。残念ながら、これらの添加剤は方法の電流効率を酷しく制限する。

クロムメッキ浴のあるものは析出層に装飾的玉虫色を与えるように計画される。このような浴は6価クロム金属と、ハロアルキルスルfony酸又はハロアルキル焼酸の如き第一添加組成物とカルボン酸である第二添加組成物とを含有する。浴におけるこれらの2つの添加剤の同時作用は望む玉虫色効果(iridescent effect)を生成する。しかしながら、これらの浴での方法の電流効率には付随する実質的な低下がある。

添加剤として沃化物、臭化物又は塩化物イオンを使用する他のクロムメッキ浴は高い電流効率で作業することができる(米国特許第4,234,396; 4,450,050; 4,472,249号参照)が、このような浴は基体に充分付着せず、また高いメッキ温度で外観が無光沢であるか或は低いメッキ温度で形成されるとき僅かに半光沢であるクロム析出層を形成する。

従って、実質的に低電流密度腐食のない、高陰極効率と高メッキ温度において玉虫色でなく、(non-iridescent)、付着性の光沢クロム析出層

を形成するクロムメッキ浴を提供するのが本発明の目的である。

本発明の他の目的は有用なメッキ条件でこのような有利なクロム析出層を形成する方法を提供するにある。

これらの目的及びその他は下記の説明により明らかとする。

発明の概要

本発明の上記目的によれば、玉虫色でなく付着性の光沢クロム析出層が少くとも22%の陰極効率、7.75a.s.dの電流密度及び55℃の浴温度で得られるクロムメッキ浴及びクロムメッキ方法が提供される。本発明方法はまた実質的に陰極の低電流密度腐食がないものである。

ここにおいて、メッキ浴はクロム酸及び硫酸塩、並びに比率C/S ≥ 1/3である有機スルfony酸又はその塩、例えばメチル、エチル、プロピルスルfony酸及びメタンと1,2-エチルジスルfony酸より本質的に成り、浴は有害なカルボン酸、りん酸、バーフロロ低級アルキル(perfluoro-

loweralkyl)スルfonyl酸及びハロゲン化物が実質的ないものである。

本発明の好ましい組成では、クロム酸の硫酸塩に対する濃度の比が約25~200、好ましくは60~150であり、またスルfonyl酸に対するクロム酸の比が25~450、好ましくは40~125である。

ホウ酸又はホウ酸塩は浴に包含させることができ、それらは浴の基本的な有利の特性に影響することなく析出層の光沢度を増加する。

発明の詳細な説明

本発明によれば、代表的なクロム電気メッキ浴はg/lで存在する次の成分を有する。

第1表

| 成分 | 適 当 | 好 通 |
|-------------|----------|---------|
| クロム酸 | 100~450 | 200~300 |
| 硫酸塩 | 1~5 | 1.5~3.5 |
| 有機スルfonyl酸 | 1~18 | 1.5~12 |
| 任意成分 | | |
| ホウ酸 | 0~40 | 4~30 |
| 操作条件 | | |
| 温度(℃) | 45~70 | 50~60 |
| 電流密度(a.s.d) | 11.6~230 | 30~100 |

メッキ効率において異なる有機スルfonyl酸を使用する効果を下記に示す。

第2表

| 本発明のスルfonyl酸 | S/C | メッキ効率 |
|------------------|-----|-------|
| メチルスルfonyl酸 | 1:1 | 27% |
| エチルスルfonyl酸 | 1:2 | 26% |
| プロピルスルfonyl酸 | 1:3 | 23% |
| メタンジスルfonyl酸 | 2:1 | 27% |
| 1,2-エタンジスルfonyl酸 | 1:1 | 26% |
| 低効率のスルfonyl酸 | S/C | メッキ効率 |
| 1-ブチルスルfonyl酸 | 1:4 | 20% |
| トリフロロメチルスルfonyl酸 | 1:1 | 20% |

本発明のクロム浴は方法におけるメッキ効率が77.5a.s.d及び55℃のメッキ温度において22%より大きく、実質的に付随する低電流密度腐食なしで、基本金属上に非常に光沢ある、硬い(KH_{1.0} > 900)付着性の玉虫色でないクロム析出層を形成する。

本発明の好ましい浴組成は有機スルfonyl酸が

24~28%の範囲でメッキ効率を付与するメチルスルfonyl酸であるものである。メチルスルfonyl酸に対しエチルスルfonyl酸が代用されるとき、メッキ効率はなお26%であり、一方プロピルスルfonyl酸ではメッキ効率は23%である。しかしながら、所望の1/3より少ないS/C比を有するアルキルスルfonyl酸、例えばS/C比が1/4の1-ブチルスルfonyl酸は僅か20%の実質的に低下した効率となる。同様の低効率がまた4個以下の炭素原子のバーフロロ低級アルキルスルfonyl酸、例えばトリフロロメチルスルfonyl酸で得られる。

あるスルfonyl又はその塩についてここに述べたけれども、その還元せる先駆物質の形態例えば応当するチオール類は、これらの化合物はクロム酸の存在で所望のスルfonyl酸に酸化されるので、また使用されることがわかる。

ホウ酸又はホウ酸塩は、効率に影響を与えずに光沢度を増加するので、本発明の浴に任意的に含有されることができる。

特殊の目的のために電気メッキ浴に通常添加されるそれらの成分は例えばガス抑制剤 (fume suppressant) として含有させることができる。

本発明浴におけるスルファン酸塩に対するクロム酸の濃度の比は 25 ~ 450、好ましくは 40 ~ 125 の範囲が適当であり、代表的には約 70 である。

硫酸塩に対するクロム酸の濃度の比は 25 ~ 200、好ましくは 60 ~ 150 の範囲が適当であり、代表的には約 100 である。

本発明浴は実質的には有害イオンのないものであり、例えば、10 g/L の如き、まさに少量の酢酸又はコハク酸無水物の如きカルボン酸の浴における含有は許容できない灰色又は粗面の析出層を生成する。さらに、1 g/L 以上の量のハロゲン化物イオンの形でのハロゲン、例えば Br⁻ 又は I⁻ は、それらは粗面な析出層を形成し、陰極効率を低下するので、排除されるべきであり、また F⁻ 及び Cl⁻ は低電流腐食を生ずるので排除されるべきである。りん酸はまた電流効率を許容できない

レベルに著しく影響を与える。

手 機 换 正 書

61.5.-2

昭和 年 月 日

特許庁長官 宇賀道郎 殿

1. 事件の表示 昭和 61 年特許第 65554 号

2. 発明の名称 高い効率で玉虫色でよい、付着性の光沢クロム析出層を、実質的に陰極低電流密度腐食なしで形成するクロムメッキ浴

3. 换正をする者

事件との関係 出願人

名 称 エム アンド ティー ケミカルズ

4. 代 理 人

方 式
審 理

住 所 東京都千代田区丸の内 3 丁目 3 番 1 号

電話 (代) 211-8741

氏 名 (5995) 弁理士 中 村

種 類
特許

5. 换正命令の日付 自 発

6. 换正の対象 明細書の発明の詳細な説明の欄

7. 换正の内容

明細書第 3 頁第 12 行の「3,375,061」を
「3,745,097」と訂正する。